

COM. WO 82/02546

⑬ 日本国特許庁 (JP) ⑭ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭57—123851

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和57年(1982)8月2日
C 04 B 15/06 6542—4G
C 01 B 33/24 1 0 1 6765—4G 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④撥水性珪酸カルシウム成形体の製造法

①特 願 昭56—6667
②出 願 昭56(1981)1月20日
⑦発明者 伏木威
横浜市南区六ツ川三丁目85番6号
⑦発明者 小栗康生
東京都世田谷区豪徳寺一丁目56

番4号
⑦発明者 田川徹
町田市小川一丁目13番1号
⑦発明者 金子衛
横浜市緑区鴨志田町81番地
⑦出願人 三菱化成工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑦代理人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

撥水性珪酸カルシウム成形体の製造法

2 特許請求の範囲

- (1) 水中に分散させた石灰質原料と珪酸質原料とを加熱下反応させて得られる珪酸カルシウム水和物を含む水性スラリーに、アニオン系界面活性剤で乳化して得られるゾメタルシリロキサン及び/またはその調導体のエマルジョンを添加混合して脱水成形した後、乾燥または水蒸気養生後乾燥することを特徴とする撥水性珪酸カルシウム成形体の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、優れた撥水性を有する珪酸カルシウム成形体の製造法に関するものである。詳しくは、嵩密度が低く、耐火性、耐熱性、機械的強度及び寸法安定性が良好で、且つ、内部迄均一に撥水化されており、耐火被覆材、耐火断熱材、或いは、保温・保冷材として好適な珪酸カルシウム成形体の製造法に関するものである。

一般に、耐火被覆材、耐火断熱材、保温・保冷材に用いられる珪酸カルシウム成形体は熱伝導率が低いことが要求され、近年、低嵩密度で高強度の製品が生産される様になった。

しかしながら、製品の嵩量化は本質的な空隙率の増大、即ち、潜在的な吸水量の増大をもたらす。そのため、一旦吸水すれば熱伝導率の著しい上昇が起つて、断熱材、保温・保冷材としての機能を低下させるという欠点があつた。

このため、撥水性を有する珪酸カルシウム成形体を得る試みが種々なされている。例えば、アルカリメタルシリロネートを含有する撥水剤を珪酸カルシウム成形体の表面に刷毛塗りし、次いで、乾燥する方法が知られている。

しかしながら、この様な従来法を、特に低嵩密度の珪酸カルシウム成形体に適用しても、未だ表面撥水性は十分とはいえず、また、施工現場において寸法合せ等のために実施される切削、破断等により新たに生じた面に対しては改めてその面に撥水剤を塗布し、乾燥しなければなら

ないので施工手間がかかる等著しく不便であつた。

本発明者等は、この点につき鋭意検討した結果、硫酸カルシウム水和物を含む水性スラリーに特定のエマルジョンを添加混合することによつて所期の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の要旨は、水中に分散させた石灰質原料と硫酸質原料とを加熱下反応させて得られる硫酸カルシウム水和物を含む水性スラリーに、アニオン系界面活性剤で乳化して得られるジメチルポリシロキサン及び/またはその誘導体のエマルジョンを添加混合して耐水成形した後、乾燥または水蒸気養生後乾燥することを特徴とする撥水性硫酸カルシウム成形体の製造法に存する。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で使用される硫酸カルシウム水和物スラリーは、公知の方法に従つて得られたものが使用出来る。即ち、水中に分散させた硫酸原料

これら両原料は固形原料分に対して1重量倍以上の水に分散され、常法に従い $50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、 $30 \text{分} \sim 10 \text{時間}$ 水熱反応すれば、硫酸カルシウム水和物を含む水性スラリーが得られる。

硫酸カルシウム水和物は一般にターラー(H. F. W. Taylor)著「ザケミストリーオブセメント(The Chemistry of Cements)」第1巻第125頁表IIに示す分類に従つて整理されるが、本発明においては、トベモライトゲル、 α - β - γ (II)、 α - β - γ (II)及び結晶性トベモライトから選ばれるトベモライトグループの化合物、或いはゾノトライトのいずれであつてもよい。

本発明において水性スラリー中の硫酸カルシウム水和物は、沈降体積が $1.5 \text{cc}/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

ここで沈降体積とは次式(I)によつて算出される値である。

$$\text{沈降体積} = \frac{V}{W} \quad \text{..... (I)}$$

特開昭57-123851(2)

および石灰原料を加熱下反応させることにより得られた硫酸カルシウム水和物、好ましくは、沈降体積が $1.5 \text{cc}/\text{g}$ 以上のトベモライトグループの化合物から成る硫酸カルシウム水和物を含む水性スラリーが使用できる。

硫酸原料としては硫酸土、硫酸石等の天然品あるいはシリコンダスト、湿式硫酸製造プロセスで副生する硫酸化水素酸と水酸化アルミニウムとを反応させて得られるシリカ(以下単に湿式硫酸副生シリカという)等の工業副産物が挙げられる。これらの硫酸原料は非晶質でも結晶質でもよいが、硫酸土、湿式硫酸副生シリカ、シリコンダスト等の非晶質のものの方が沈降体積 $1.5 \text{cc}/\text{g}$ 以上の硫酸カルシウム水和物を製造し易いので好ましい。

石灰原料としては生石灰、消石灰、カーバイド等の従来公知のものを使用することが出来る。

硫酸原料と石灰原料の配合モル比(CaO/SiO_2)は通常 $0.7 \sim 1.3$ の範囲から選ばれる。そして

式(I)において W は原料(石灰原料+硫酸原料)の総重量であり、 V は反応後得られた水性スラリーを 30分 静置後に沈降した固形分が占める体積である。実際には通常次のようにして求める。まず反応後得られた総重量 W_0 の水性スラリーから W_1 をメスシリンダーに採取し、これを 30分 静置し、沈降した固形分が占める体積 V_1 を測定し、次式(II)より算出する。

$$\text{沈降体積} = \frac{V_1}{W_1 \times \frac{W}{W_0}} \quad \text{..... (II)}$$

なお、 W は式(I)と同義で原料の総重量を示す。

沈降体積を $1.5 \text{cc}/\text{g}$ 以上にする方法としては、反応を攪拌下、 150°C 以上、とくに $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、最適には $160 \sim 210^{\circ}\text{C}$ で実施する方法が好適である。その際、反応系は攪拌に保持する必要がある、従つて反応は加圧下で実施される。

かくして得られた水性スラリーに、アニオン系界面活性剤で乳化したジメチルポリシロキサン

ン及び/またはその誘導体のエマルションを添加混合する。

ジメチルポリシロキサン及びその誘導体としては、通常、ユネビにおける粘度が $0.5 \sim 10^{10}$ センチストークス、好ましくは、 $10^1 \sim 10^5$ センチストークスのものが使用される。

具体的には、 DH-200 （商品名、^{シリコーン}東レ^{シリコーン}製、ジメチルポリシロキサン）、 EP-20 及び EP-70 （以上商品名、信越化学工業^{シリコーン}製、メチルフェニルポリシロキサン及びメチルヘドロジエンポリシロキサン）、 EP-200 （商品名、^{シリコーン}東レ^{シリコーン}製、メチルカルボキシポリシロキサン）、両末端 OH 基を有する変性ジメチルポリシロキサン、アミノメチルポリシロキサン等が挙げられる。

アニオン系界面活性剤としては、式 $-\text{OOM}$ で示されるカルボン酸塩、式 $-\text{SO}_3\text{M}$ で示されるスルホン酸塩、式 $-\text{OSO}_3\text{M}$ で示される硫酸エステル⁽²⁾及び式 $>\text{P}-\text{OM}$ または $>\text{P}-\text{OM}$ で示されるリン酸エステル塩から任意に選ばれたアニオ

ウム塩）等が挙げられる。

本発明のエマルションは、上記ジメチルポリシロキサン又はその誘導体 100 重量部に対し、アニオン系界面活性剤 $0.1 \sim 50$ 重量部、好ましくは、 $1 \sim 10$ 重量部を添加混合し、通常の方法に従い、ホモミキサー、ホモグナイザー、コロイドミル、超音波乳化機等の乳化機を用いて乳化することによって容易に得ることができる。

また、本発明のエマルションは、 $\{(\text{OH})_2\text{SiO}_2\}_n$ 、 $\{(\text{OH})_2\text{SiO}_2\}_n$ 等の環状シロキサンモノマーをドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性触媒の共存下、上記アニオン系界面活性剤により乳化重合することによっても得ることができる。

本発明においては、ジメチルポリシロキサン又はその誘導体のエマルションとして市販されている DH-200 、 EM-5701 及び EM-7060 （以上商品名、^{シリコーン}東レ^{シリコーン}製、いずれもジメチルポリシロキサンのアニオンエマルション）、 EM-5704 （商品名、^{シリコーン}東レ^{シリコーン}製、ジメチルポリシ

特開昭57-123851(3)

ン性付与基を有するものが使用される。なお、式中、 M は K 、 Na 、 NH_4 、またはトリエタノールアミンを換わす。

具体的には、例えば、ダイブロシン E-30 （商品名、東邦化学工業^{シリコーン}製、デヒドロアピエタン酸カリウム）、ベレックス OEP 、ネオペレックス E-30 、ベレックス MB 、デモール ML 、レベノール WX 、レベノール WZ 、エレクトロストリフバー E 及びデモール EP （以上商品名、花王アトラス^{シリコーン}製、ジアルキルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン^{シリコーン}化合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンジアルキルエーテルリン酸カリウム及びポリアリル酸ナトリウム）、 NIKKOL SMD-10 （商品名、日光ケミカル^{シリコーン}製、ステレン-マレイン酸共重合体のナトリ

ウム塩）等も有利に使用できる。

本発明のエマルションの水性スラリーに対する添加量は得られる成形体の撥水性を左右するが、添加量が多過ぎるとエマルションに含有される有機分（炭化水素基）のため、⁽²⁾耐火性、耐熱性等の抵抗性が低下するので、通常、成形品重量当りエマルション中の固形分（不揮発分）換算で 20 重量%以下、好ましくは、 $1 \sim 10$ 重量%含有するように添加する。

かくして得られた水性スラリーとエマルションとの混合物は常法に従って補強繊維を添加した後、加圧脱水成形される。勿論、補強繊維はスラリー製造前に予め添加していてもよい。その際の温度および圧力は通常 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ および $1 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ の範囲であり、成形体の密度の調整は加圧成形機のピストンストロークの調整により行なわれる。補強繊維としては周知の種々のものがいずれも使用でき、例えば石綿、炭綿、ガラス繊維、パルプ等が使用さ

特開昭57-123851(4)

れる。普通、最終成形品中0.5〜1.0重量多含有するように添加される。

次いで得られた成形体を常法に従つて加圧下で水蒸気養生、いわゆるオートクレーブ養生する。この水蒸気養生により硫酸カルシウム水和物を、トベモライトゲル、 Ca-O-H (I) または Ca-O-H (II) の場合は結晶性トベモライトまたはゾノトライトに、結晶性トベモライトの場合はゾノトライトにそれぞれ転移させる。この水蒸気養生による結晶の転移により嵩密度が低く機械的強度の優れた成形体を得ることができる。水蒸気圧は一般に高い程反応時間を短縮できるが、通常は $5 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ の範囲である。最終成形品の結晶としてゾノトライトを所望する場合には $15 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ 、結晶性トベモライトを所望する場合には $5 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ 水蒸気が好適である。このような条件において前記した転移は普通容易に行なわれる。転移が所望するように行なわれない場合、このような場合は極めて稀であるが、例えばゾノトライトを所

望するのに結晶性トベモライトが得られる場合は水蒸気圧を上げるか水蒸気養生の時間を延長すればよいし、また結晶性トベモライトを所望するのにゾノトライトが得られる場合は逆に水蒸気圧を下げるか水蒸気養生の時間を短縮すればよい。

高耐熱性の要求される用途においてはゾノトライトに転移させることが好ましい。次いで、乾燥処理すれば、所望の硫酸カルシウム成形体を得ることができる。

ゾノトライトを含む水性スラリーと前記エマルションとの混合物を脱水成形して得られる成形体の場合は、前記水蒸気養生を行なうことなく、直ちに乾燥処理を行えばよい。

かくして嵩密度が低く、耐火性、耐熱性、機械的強度及び寸法安定性が良好で、且つ、内部まで均一に微水化された硫酸カルシウム成形体を得られる。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお、実施例中、「部」は「重量部」を

示す。また、自由破断面中芯部の微水性（接触角）は次の様にして測定した。

即ち、成形体の破断面を水平になるように設置し、上方より静かに約 $0.05 \sim 0.1 \text{ ml}$ の水滴を滴下したときの成形体破断面と水滴外周端部の接線がなす角度を測定した。

実施例1〜1.3および比較例1〜3

生石灰 (CaO 9.8部) × 3.2部に温水を加えて消化し、これに珪石 (SiO_2 9.7部、 Al_2O_3 1.3部、 Fe_2O_3 0.09部) × 6.8部を添加した後、総水量が固形分に対し30倍になるように水を加えた。この様にして得られた懸濁液をオートクレーブ中で 15 kg/cm^2 、 200°C の条件下で2.5時間攪拌しながら反応させたところ沈降体積 3.5 ml/g のトベモライトゲル- β の化合物から成る水性スラリーが得られた。この水性スラリーに、表1に示したジメチルポリシロキサン又はその誘導体9.0部をアミオン系界面活性剤1.0部にてホモミキサー中で乳化して得られたエマルションを不揮発分換算で成形体

重量の1.0重量多となる様に耐アルカリガラス繊維3部とともに添加混合し、成形品嵩密度が 0.10 g/cm^3 になる様に液量を調整し加圧脱水成形した。

得られた成形体をオートクレーブに仕込み、水蒸気圧 10 kg/cm^2 、 180°C の条件で7時間水蒸気養生した後乾燥し、失々厚さ30%の成形体を得た。

これら成形体の嵩密度は $0.10 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ 、曲げ強さは $5 \pm 1.5 \text{ kg/cm}^2$ の範囲内にあり、実施例1〜1.3で得られた成形体の自由破断面中芯部の微水性は表1に示す如く優れていた。これに対し、比較例1〜3で得られた成形体は微水性を示さず、水滴を瞬時に吸収した。



表 1

	ジメチルポリシロキサン又はその誘導体	アニオン系界面活性剤	撥水性 (接触角)
実施例1	SH-300 (ジメチルポリシロキサン)	ダイブロンE-25 (デヒドロアピエタン酸カリウム)	103度
2	・	ペレックス037 (ジアルキルスルホヘキ酸ナトリウム)	108
3	・	ネオペレックス037 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)	115
4	・	ペレックスH (アルキルアクリレンスルホン酸ナトリウム)	107
5	・	デモールL (ナフレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物)	108
6	・	レベノールE (ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム)	105

特開昭57-123851(5)

7	・	レベノールE (ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム)	100
8	・	エレクトロストリプルE (ポリオキシエチレンジアルキルエーテルリン酸カリウム)	98
9	・	デモールE (ポリアクリル酸ナトリウム)	115
10	EP-55 (メチルフェニルポリシロキサン)	・	112
11	EP-99 (メチルヘイドロジェンポリシロキサン)	・	115
12	EP-66/8 (メチルカルボキシポリシロキサン)	・	115
13	SH-300	NIKKOL SMD-10 (ステレン-マレイン酸共重合体・ナトリウム塩)	105

比較例1	SH-300	ノイゲンE-130 (商品名、第一工業製薬製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル)(非イオン性)	0 (撥水した)
2	・	エマノーンK110 (商品名、花王アトラス製、ポリエチレングリコール脂肪族エステル)(非イオン性)	0 (撥水した)
3	・	コーティング47 (商品名、花王アトラス製、ナトラアルキルアンモニウム塩)(カチオン性)	0 (撥水した)
4	・	サニゾール0 (商品名、花王アトラス製、トリアルキルベンジルアンモニウム塩)(カチオン性)	0 (撥水した)
5	・	——	0 (撥水した)

実施例10～17および比較例4～7

実施例1において、表1に示したジメチルポリシロキサン又はその誘導体のエマルションを使用する場合は全く同様にして厚さ30%、密度 0.10 ± 0.0039 /cc、曲げ強度 5 ± 1.5 kg/ccの成形体を得た。そのうち、実施例10～17で得られた成形体の自由破断面中芯部の撥水性は表2に示す如く優れていた。これに対し、比較例4および7で得られた成形体は撥水性を示さず、水を同時に吸収した。

表 2

	ジメチルポリシロキサン又はその誘導体のエマルション	撥水性 (接触角)
実施例14	SH-690 (ジメチルポリシロキサンアニオンエマルション)	115度
15	SH-6701 (ジメチルポリシロキサンアニオンエマルション)	114
16	SH-6704 (ジメチルポリシロキサン両末端OH基酸性アニオンエマルション)	110

特開昭57-123851(6)

・ 17	BM-7060 (ジメチルポリシロキサン アニオンエマルション)	97
比較例 6	BM-8703 (商品名、 ^(シリコーン) 東レ機頭、アミ ノアルキルポリシロキサンカチオンエマル ション)	0 (脱水した)
・ 7	BM-8637 (商品名、 ^(シリコーン) 東レ機頭、メチ ルフェニルポリシロキサンノニオンエマル ション)	0 (脱水した)

出 願 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁護士 長谷川 一

所 在 地 名

